

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-274335

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 08-085024

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.04.1996

(72)Inventor : MIYAZAKI KEIKO
YANAGIHORI AKIHIKO
TAKAHASHI NORIAKI
YAMAOKA HIROAKI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a biodegradable toner having a fixing property a low fixing temp. and excellent in low-temp. fixability, anti-offsetting property) and blocking resistance by incorporating specified polyester resin and a colorant.

SOLUTION: This toner contains a colorant and polyester resin obtd. by bringing a compsn. contg. lactic acid and ter- or higher functional oxycarboxylic acid preferably in a weight ratio of 80:20 to 99.9:0.1 into dehydration polycondensation. Optical isomers preferably account for at least 5mol% of the entire lactic acid monomer. The oxycarboxylic acid is preferably aliphatic oxycarboxylic acid, especially tartaric acid or citric acid and the pref. amt. of the oxycarboxylic acid is 0.1-20wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for electrostatic-charge image development characterized by containing the polyester resin and the coloring agent which were obtained by carrying out the dehydration polycondensation of the constituent containing a lactic acid and the hydroxy acid of three or more organic functions.

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by the weight ratio (lactic acid: hydroxy acid of three or more organic functions) of a lactic acid and the hydroxy acid of three or more organic functions being 80:20 to 99.9:0.1.

[Claim 3] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 characterized by the number average molecular weight of polyester resin being 2000 or more.

[Claim 4] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 characterized by the tetrahydrofuran insoluble matter of polyester resin being 10 - 80 % of the weight.

[Claim 5] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 4 characterized by for the glass transformation point of polyester resin being 30-80 degrees C, and softening temperature being 60-170 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrostatic-charge image development. Furthermore, it is related with the toner for electrostatic-charge image development excellent in fixable [which uses as a principal component in detail the binder resin which has biodegradability] (low-temperature fixable one, fixation temperature, offset-proof nature), and blocking resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the expectation for a biodegradability ingredient from standpoints, such as waste treatment, environmental protection, and recycle, is growing, and it is not an exception about a toner, either. Since the conventional toner does not have biodegradability, it has the problem of remaining a toner or toner resin eternally in soil when reclamation processing is carried out into soil. Moreover, although it is one of the important techniques that the amount of the regular paper used for a copying machine or a printer is increasing by leaps and bounds, and reproduces and reuses these regular papers in recent years, by binder resin centering on the conventional styrene system, deinking by alkali hydrolysis is difficult and it has become one of the evils at the time of recycling a regular paper.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From such a viewpoint, it has biodegradability and is efficiently decomposed in alkali hydrolysis, and the toner which uses aliphatic series polyester centering on a polyhydroxy carboxylic acid as a principal component is proposed noting that it is useful also to recycle of paper. For example, the approach of toner-izing a lactic-acid homopolymer is proposed by JP,7-120975,A, and the polylactic acid obtained by the ring-opening-polymerization method as the representation rank is raised. By the ring-opening-polymerization method, a lactic acid is once oligomerized by dehydration, it leads to the lactide of an annular dimer by depolymerizing this, and the technique of carrying out ring opening polymerization of this further is taken. In order to follow such a complicated process, using the obtained polylactic acid, it will become very expensive as resin for toners. Moreover, it is dramatically difficult to restrict the monomer kind used by this technique for the desirable denaturation of polylactic acid to cyclic ester, to use the polyfunctional component more than trivalent substantially, and to give the desired structure of cross linkage.

[0004] On the other hand, the toner for electrostatic-charge image development needs to be established promptly and not to generate the so-called offset development which a toner transfers to a fixing roller front face, and soils the imprint material which passes a fixation process henceforth with the toner on a roller. Furthermore, a toner is not blocked at the time of preservation or haulage etc. A fluidity, electrification nature, etc. have deteriorated remarkably and, as for such a toner, the function as a developer cannot be achieved any longer. Then, the toner obtained by grinding and classifying the binder resin with which the delicate degree of hardness and the thermofusion property were required of the binder resin which is the major component of a toner, and the coloring agent etc. was distributed requires fusing promptly [at the time of fixation] required [to show a good fluidity] at low temperature, and that a melting toner should show coherent at the time of melting, without [without it generates fines to the mechanical shock by churning in a development counter, and] the toner itself condensing.

[0005] It is very difficult to design the binder resin with which are satisfied of all of these engine performance, and since especially fixable, and offset-proof nature and blocking resistance are the opposite engine performance, it is very difficult for them for it to be compatible in both engine performance. Then, many proposals are made about the molecular weight and molecular weight distribution of a polymer which are used as binder resin from the former. For example, although the toner with which number average molecular weight contains the watery fusion of 1000-4000 and high fluidity resin 50 to 95% of the weight is proposed (JP,59-107360,B), in addition, it has left the problem to offset-proof nature and blocking resistance.

[0006] Moreover, it sets to JP,63-32180,B and molecular weight is 103 to 8×10^4 , and 105 to 2×10^6 . Using the styrene copolymer binder resin which has at least one maximal value in each field is proposed. However, as for the toner by the above-mentioned official report, the still satisfying result is not obtained in coexistence of fixable [to imprint material], especially fixation reinforcement and blocking resistance. Namely, according to this approach, in order to improve fixable, the content of a low molecular weight constituent must be increased, and for this reason, a problem arises in blocking resistance. On the other hand, in order to improve blocking resistance, it is necessary to increase the content of the amount component of macromolecules, and a problem is caused to fixable.

[0007] Moreover, using the lactic-acid polyester over which the bridge was constructed by the cross linking agent

which has functional groups of the same kind, such as trimellitic anhydride, a glycerol, or trimethylol propane, for JP,6-308765,A is proposed. However, cross-linking is bad, and these did not have fixable, especially enough offset-proof nature, and had a fault of dirt or a cone in a heat roller with the toner.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention solves the above-mentioned problem, and that the toner containing the aliphatic series polyester which has biodegradability excellent in fixable (low-temperature fixable one, fixation temperature, offset-proof nature) and blocking resistance should be offered, as a result of inquiring wholeheartedly, it comes to complete the toner with which are satisfied of the above-mentioned engine performance. That is, the summary of this invention consists in the toner for electrostatic-charge image development characterized by containing the polyester resin and the coloring agent which were obtained by carrying out the dehydration polycondensation of the constituent containing a lactic acid and the hydroxy acid of three or more organic functions, has biodegradability, and is to offer toner resin excellent in especially offset-proof nature.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The toner used for this invention contains the polyester resin obtained by carrying out the dehydration polycondensation of a lactic acid and the hydroxy acid of three or more organic functions, and it is desirable that the weight ratio (lactic acid: hydroxy acid of three or more organic functions) of a lactic acid and the hydroxy acid of three or more organic functions is 80:20 to 99.9:0.1. By the hydroxy acid of three or more organic functions, this polyester resin has the gel component over which the bridge was constructed, and the amount of gel components is expressed considering tetrahydrofuran insoluble matter as a rule of thumb.

[0010] L bodies, D object, DL object or D object, and the mixture of L bodies are mentioned to the lactic acid used for this invention, and it is not especially limited to it. However, if the melting point appears in the polylactic acid obtained, since fixable [of a toner] will get worse, the polylactic acid which does not have the melting point is desirable. In order to obtain the polylactic acid of such amorphism nature, it is desirable that at least five-mol % is occupied with the optical isomer among whole milk acid monomers, and it is desirable that more than 20 mol % is an optical isomer.

[0011] The hydroxy acid of three or more organic functions used for this invention has one or more hydroxyl groups and one or more carboxyl groups in 1 intramolecular, is a compound whose total of a hydroxyl group and a carboxyl group is three or more, and has the type of aromatic series, and the type of aliphatic series, and its all are usable. Specifically, there is aromatic series hydroxy acid, such as aliphatic series hydroxy acid, such as a malic acid, dimethylol butanoic acid, a tartaric acid, and a citric acid, 2, 5-dihydroxy terephthalic acid, 2, 5-dihydroxy -1, and 4-benzene diacetyl acid. Considering the standpoint of biodegradability, the thing of aliphatic series is desirable and a tartaric acid, especially a citric acid, etc. are desirable from the point that acquisition is easy. However, since a carboxyl group or a hydroxyl group becomes superfluous into the system of reaction depending on the class of hydroxy acid to be used, before obtaining the desired amount of gel components, there is a case where a reaction will not progress. In order to prevent this, it is desirable to carry out suitable amount addition of divalent alcohol or dicarboxylic acid further depending on the case.

[0012] Generation of the gel component by addition of the hydroxy acid component of three or more organic functions extends the molecular weight distribution of resin, and while there is effectiveness which raises glass transition temperature, it can also give elasticity at the time of melting of resin. Therefore, the offset-proof nature at the time of fixation can be made to improve. However, it uses a multifunctional compound for a large quantity, at the time of a polymerization, viscosity lifting accompanying rapid crosslinking reaction takes place, before desired molecular weight is obtained, churning becomes poor, and uniform churning becomes impossible. Therefore, the addition of the hydroxy acid of three or more organic functions is 3-10-mol % more preferably one to 15% of the weight 0.1 to 20% of the weight. Moreover, the tetrahydrofuran (THF) insoluble matter in the obtained resin is 10 - 80 % of the weight usually 10 - 50 % of the weight more preferably ten to 70% of the weight. In addition, it is made to dissolve over 10 hours at 25 degrees C, agitating 1g of binder resin with a stirrer in 100g THF, and THF insoluble matter is called for by measuring the insoluble matter after filtration.

[0013] It is the manufacture approach that the dehydration polycondensations in this invention differ fundamentally [the so-called ring opening polymerization which uses a lactide as a raw material], and this approach is a polycondensation to ring opening polymerization being a polyaddition fundamentally. Although a solvent may be used for the dehydration polycondensation of this approach, since it leads to the increase of cost fundamentally, it is melt polycondensation which does not use a solvent preferably. If a dehydration polycondensation is furthermore stated to a detail, by this approach, the target polymer can be obtained by heating a lactic acid or lactic-acid oligomer under ordinary pressure or reduced pressure under existence of a catalyst. Although not limited especially as a catalyst, a germanium catalyst or a titanium catalyst is desirable at the point that the polymer which has desired molecular weight is easy to be obtained. Specifically, such mixture etc. is mentioned to organic titanium compounds, such as organic alkoxy germanium, such as a germanium dioxide or tetra-ethoxy germanium, and tetra-butoxy germanium, titanium oxide or tetrabutoxytitanium, and tetra-propoxytitanium, and a pan.

[0014] 160-210 degrees C of polycondensation temperature are 180-200 degrees C more preferably from a viewpoint of usually controlling annular dimerization of 140-220 degrees C and a lactic acid. If reaction temperature exceeds 220 degrees C, the pyrolysis of a polymer happens, the lactide which is the annular dimer of a lactic acid carries out a byproduction, and it is not desirable. If reaction temperature is 140 degrees C or less, a rate of polymerization becomes slow and is not desirable on manufacture.

[0015] reaction pressure — usually — ordinary pressure - 30 - 5mmHg is eventually desirable 2 mmHg. Although

based also on reaction temperature, generally by 2 or less mmHgs, it becomes easy to generate a lactide. It is desirable especially desirable that it is 30–80 degrees C, and 40–80 degrees C of glass transition temperature of the polyester resin containing the gel component over which the bridge was constructed which consists of the lactic acid and the hydroxy acid of three or more organic functions which the toner of this invention is made to contain are 50–70 degrees C still more preferably. In a value lower than 30 degrees C, when blocking nature worsens and it becomes 80 degrees C or more, it is in the inclination for fixable to worsen. Moreover, the softening temperature of the polyester resin in this invention has desirable 60–170 degrees C. It is 80–140 degrees C especially preferably. Below 60 degrees C, aggravation of offset-proof nature is seen and it is in the inclination for fixation temperature to become high, above 170 degrees C.

[0016] Furthermore, the tetrahydrofuran insoluble matter used as the rule of thumb of a degree of cross linking is 10 – 80 % of the weight usually 10 – 50 % of the weight more preferably ten to 70% of the weight like the above-mentioned. the THF extractives of the polyester resin of this invention -- number average molecular weight -- desirable -- 2000 or more -- especially -- desirable -- 7000–100,000 -- it is 7000–40,000 still more preferably. Since grinding is very difficult if number average molecular weight is too low, when it is not desirable and is too high, it is in the inclination for a grindability to get worse.

[0017] The polyester resin of the physical properties of these requests is obtained by choosing the conditions of an above-mentioned polycondensation reaction. For example, if polymerization time amount is lengthened or whenever [reduced pressure] is raised, resin with large number average molecular weight will be obtained. Glass transition temperature and softening temperature have the molecular weight and the correlation of polyester resin. Or if the oligomer component in resin is removed, glass transition temperature and softening temperature can be got. As for clearance of oligomer, means, such as solvent extraction and reprecipitation, are taken.

[0018] The amount of a gel component (tetrahydrofuran insoluble matter) can be adjusted by the amount of the cross linking agent used, and selection of a reaction condition. Namely, what is necessary is just to make [many] the amount of a cross linking agent, in order to enlarge the amount of gel components. Or if the amount of the cross linking agent used carries out the polymerization of the molecular weight but on the same conditions to enlarge, the amount of gel components will become large. Although it is desirable to use the principal component of binder resin as the above-mentioned polyester resin as for the toner of this invention, for the reason on a fixation disposition, the aliphatic series polyester which further mainly consists of aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid and which has the melting point lower than the softening temperature of a toner can be added. Although especially this aliphatic series polyester that mainly consists of aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid is not limited, little copolymerization of the aliphatic series hydroxy acid may be carried out to polybutylene SAKUSHINATO, a polybutylene horse mackerel peat, polyethylene SAKUSHINATO, a polyethylene horse mackerel peat, or these.

[0019] this invention toner contains a coloring agent in addition to the binder resin containing this polyester resin. Furthermore, the various additives used for toners, such as an electrification control agent, if needed are contained. Especially as a coloring agent, it is not limited and carbon black, lamp black, iron black, ultramarine blue, the Nigrosine color, the aniline blue, a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, Hansa yellow, chrome yellow, a rose bengal, a thoria reel methane system color, monoazo, JISUAZO system dyes and pigments, etc. can be mentioned. The amount of a coloring agent is 3 – 20 weight section extent to the binder resin 100 weight section.

[0020] As the magnetic substance which can use this invention toner for both a dry type 1 component developer and 2 component developer, and is used for the developer of one component The alloys in which the ferromagnetism of cobalt, nickel, etc. is shown including iron, such as a ferrite and magnetite, Or the alloy in which ferromagnetism comes to be shown by heat-treating suitably although a compound or a ferromagnetic element is not included, For example, the alloy of the class called the Heusler alloy containing manganese and copper, such as manganese-copper-aluminum or manganese-copper-tin, or a chromium dioxide can be mentioned. The magnetic substance is distributed by homogeneity in binder resin in the form of the impalpable powder of 0.3–30 micrometers of mean diameters. the content of a magnetic-substance particle — per [20] binder 100 weight section – 70 weight sections — 40 – 70 weight section is preferably desirable.

[0021] Although electrification control of a toner may be performed with binder resin and the coloring agent itself, an electrification control agent may be used together if needed. As a forward electrification control agent, metal chelates, an alloy color, an acid or electron-attractive organic substance, etc. can be used as quaternary ammonium salt, a basic and electron-donative organic substance, and a negative electrification control agent. Although the addition of an electrification control agent can be decided after taking into consideration conditions including the electrification nature of binder resin, and the addition and the distributed approach of a coloring agent, such as the manufacture approach and the electrification nature of other additives, 0.1 – 10 weight section is suitable to the binder resin 100 weight section. In addition, the mineral matter which carried out surface treatment with inorganic particles and said organic substances, such as a metallic oxide, may be used. Even if these electrification control agent carries out mixed addition and uses into binder resin, it may be used in the form where it was made to adhere to a toner particle front face.

[0022] Conductors, such as metallic oxides, such as a solid electrolyte, a polyelectrolyte, an electron donor acceptor complex, and tin oxide, a semi-conductor or a ferroelectric, the magnetic substance, etc. can be added, and the electrical property of a toner can be controlled further again. In addition, it is also possible to add assistants, such as various plasticizer, release agents, etc., in order to adjust a heat characteristic, a physical property, etc. into a toner. 0.1 – 10 weight section is suitable for this addition to the binder resin 100 weight section.

[0023] furthermore, a toner particle — so much — TiO_2 , aluminum 2O_3 , and SiO_2 etc. — impalpable powder can be added and the fluidity of a toner and improvement in coherent [—proof] can be aimed at by making a toner particle front face cover with these. The addition has desirable 0.1 – 10 weight section to the binder resin 100 weight section. Although the various toner manufacturing methods used from the former are applicable to the manufacture approach of the toner of this invention, the following example is given, for example as a general manufacturing method. First, a ball mill, a V shaped rotary mixer, a smooth S form mixer, a Henschel mixer, etc. distribute resin and a coloring agent (it is an electrification control agent etc. by the case) to homogeneity. Subsequently, melting kneading of the distributed object is carried out with a double arm kneader, a pressurized kneader, etc. Grinders, such as a hammer mill, a jet mill, and a ball mill, grind this mixture, and the fine particles obtained further are classified with a pneumatic elutriation machine etc.

[0024] It can mix with a carrier, and the obtained toner can make the developer for electrophotography able to form, and can be used for the copy by the xerography currently enforced from the former. in addition, the thing which performed coating to the quality of a magnetic matter or those front faces, such as an iron powder system with a well-known carrier, and a ferrite system carrier, — the toner 1 section — receiving — the ten sections — **** for the 100 sections — things are desirable.

[0025]

[Example] Although the example of this invention is shown below, this invention is not limited to below, unless the summary is exceeded. In addition, measurement of molecular weight, softening temperature (T_s), glass transition temperature (T_g), and THF insoluble matter was performed with the following measuring method.

[0026] (1) After measurement of molecular weight molecular weight dissolves resin in THF and filters insoluble matter, it is the polystyrene conversion molecular weight calculated from the known holding time and the relation of molecular weight about polystyrene based on the holding time which may have had GPC measurement performed to the bottom of the following condition.

Separation column: Three kinds of following three polystyrene packed columns (TOSOH CORP. make) were used one by one, having connected them.

“TSK GEL G-1000H”

“TSK GEL G-2000H”

“TSK GEL G-4000H”

effluent: — tetrahydrofuran exit-velocity: — a part for 1ml/— runoff temperature: — 40 degrees C [0027] (2)

Softening temperature (T_s)

Measurement of softening temperature is performed using an elevated type flow tester (Shimazu flow tester CFT-500 form). Specifically the load of 30kgf(s) is applied by the plunger by the programming rate of 3 degrees C / min, a sample with a weight of 1.0g is extruded from a nozzle with a diameter [of 1mm], and a die length of 10mm, and it asks for softening temperature from the obtained runoff curve.

[0028] (3) Glass transition temperature (T_g)

Measurement of glass transition temperature is ASTM. It carries out according to D 3418-82. A measuring device should just use PSC7000 (product made from Vacuum Science and engineering).

(4) Took 1g of samples in the THF insoluble matter test tube, and it was made to dissolve in tetrahydrofuran (THF) 100ml, and agitated at 25 degrees C for 10 hours. THF insoluble matter was taken by filtration, the vacuum drying of this was carried out at 50 degrees C after the air dried for 5 hours, and weight was found.

[0029] 300g of 90%DL lactic-acid water solutions, 14g of tartaric acids, and tetrapod butoxy germanium 400microl were taught in example 1 churning equipment, nitrogen installation tubing, heating apparatus, the thermometer, and the reaction container with an equipped with assistant addition opening capacity of 500ml. Nitrogen gas was introduced under churning of the container inversion Japan Society of Applied Physics, and the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and after making it react at 180 degrees C for 2 hours, the polycondensation reaction was performed to the bottom of reduced pressure of 30mmHg for 3 hours. Since it gelled in 2.5 hours and agitating became impossible when temperature up of the reaction temperature was succeedingly carried out to 200 degrees C, the reaction was ended. $M_n=4060$, $M_w=24170$, and the THF insoluble matter of the obtained polymer were $T_g=38$ degree C and $T_s=116$ degree C 30% of the weight.

[0030] After carrying out distributed mixing of the carbon black (Mitsubishi Chemical make, #30) 6 weight section, the polyalkylene wax (Mitsubishi formation Make, the bis-call 550 P) 3 weight section, and the Nigrosine color (product [made from ORIENT Chemistry], BONTORON N-04) 2 weight section to the polymer 100 weight section obtained by the above-mentioned approach, melting kneading was carried out using the twin screw extruder. Coarse grinding was carried out with the hammer mill after cooling, and, subsequently it pulverized with the supersonic jet mill grinder. The obtained fine particles were classified with the pneumatic elutriation machine, and the toner A with a mean particle diameter of 10.1 micrometers was obtained.

[0031] 300g of 90%DL lactic-acid water solutions, 14g of tartaric acids, and tetrabutyltitanium 200microl were taught in example 2 churning equipment, nitrogen installation tubing, heating apparatus, the thermometer, and the reaction container with an equipped with assistant addition opening capacity of 500ml. Nitrogen gas was introduced under churning of the container inversion Japan Society of Applied Physics, and the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and after making it react at 180 degrees C for 2 hours, the polycondensation reaction was performed to the bottom of reduced pressure of 30mmHg for 3 hours. Since it gelled in 2.5 hours and agitating became impossible when temperature up of the reaction temperature was succeedingly carried out to 200 degrees

C, the reaction was ended. Mn=5100, Mw=28220, and the THF insoluble matter of the obtained polymer were Tg=39 degree C and Ts=119 degree C 35% of the weight. Kneading, grinding, and a classification were performed like the example 1 using the polymer 100 weight section obtained by the above-mentioned approach, and the toner B with a mean particle diameter of 10.1 micrometers was obtained.

[0032] 90%DL lactic-acid water solutions 300g and 2, 20g of 5-dihydroxy terephthalic acids, and tetrapod butoxy germanium 400microl were taught in example 3 churning equipment, nitrogen installation tubing, heating apparatus, the thermometer, and the reaction container with an equipped with assistant addition opening capacity of 500ml. Nitrogen gas was introduced under churning of the container inversion Japan Society of Applied Physics, and the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and after making it react at 180 degrees C for 2 hours, the polycondensation reaction was performed to the bottom of reduced pressure of 30mmHg for 3 hours. Since it gelled in 3.0 hours and agitating became impossible when temperature up of the reaction temperature was succeedingly carried out to 200 degrees C, the reaction was ended. Mn=6000, Mw=31220, and the THF insoluble matter of the obtained polymer were Tg=40 degree C and Ts=123 degree C 40% of the weight. Using the above-mentioned polymer 100 weight section, kneading, grinding, and a classification were performed like the example 1, and the toner C with a mean particle diameter of 10.1 micrometers was obtained.

[0033] 300g [of 90%DL lactic-acid water solutions], 6.7g [of malic acids], and ethylene glycol 1.6g and tetrapod butoxy germanium 400microl were taught in example 4 churning equipment, nitrogen installation tubing, heating apparatus, the thermometer, and the reaction container with an equipped with assistant addition opening capacity of 500ml. Nitrogen gas was introduced under churning of the container inversion Japan Society of Applied Physics, and the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and after making it react at 180 degrees C for 2 hours, the polycondensation reaction was performed to the bottom of reduced pressure of 30mmHg for 3 hours. Since it gelled in 3.0 hours and agitating became impossible when temperature up of the reaction temperature was succeedingly carried out to 200 degrees C, the reaction was ended. Mn=4100, Mw=25200, and the THF insoluble matter of the obtained polymer were Tg=38 degree C and Ts=120 degree C 20% of the weight.

[0034] Using the above-mentioned polymer 100 weight section, kneading, grinding, and a classification were performed like the example 1, and the toner D with a mean particle diameter of 10.1 micrometers was obtained. The following trials were performed using Toners A, B, C, and D.

Fixation test: The minimum temperature which **** a non-established toner to the fixing roller of 400 mm/sec, and is established, and the temperature which hot offset generates were investigated.

Blocking [-proof] test: The quality of the blocking nature after adding and leaving a fixed load in a toner was judged.

It examined by rubbing after **** the non-established toner which rubs and has the coating weight of survival-rate test:versatility to the fixing roller of 150 degrees C and 400 mm/sec. It rubbed, the survival rate was searched for from the bottom type, and the minimum value was defined as the minimum ***** survival rate.

[0035]

[Equation 1]

$$\text{こすり残存率 (\%)} = \frac{\text{こすり試験後の画像濃度}}{\text{こすり試験前の画像濃度}} \times 100$$

[0036] A result is shown in a table -1.

[0037]

[A table 1]

表 - 1

No.	トナー No.	定着下限 温 度	ホットオフセ ット発生温度	最低こすり 残存率 (%)	耐プロッ キング性
実施例 1	A	135℃	220℃以上	79	良
" 2	B	140℃	同 上	76	良
" 3	C	140℃	同 上	70	良
" 4	D	140℃	同 上	73	良

[0038]

[Effect of the Invention] The toner which has fixable, fixation reinforcement, offset-proof nature, and the

biodegradability excellent in blocking resistance by this invention can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-274335

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/08	3 3 1
	9/08			
	9/09			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-85024

(22) 出願日 平成8年(1996)4月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宮崎 景子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 柳堀 昭彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 高橋 徳明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着性、定着強度、耐オフセット性、および耐ブロッキング性に優れた生分解性を有するトナーを提供する。

【解決手段】 乳酸および3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸および3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸の重量比（乳酸：3官能以上のオキシカルボン酸）が80：20～99.9：0.1であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 ポリエステル樹脂の数平均分子量が2000以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 ポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が10～80重量%であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 ポリエステル樹脂のガラス転位点が30～80℃であり、軟化点が60～170℃であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。更に詳しくは、生分解性を有するバインダー樹脂を主成分とする定着性（低温定着性、定着温度、耐オフセット性）、耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、廃棄物処理、環境保全、およびリサイクル等の見地から、生分解性材料への期待が高まっており、トナーについても例外ではない。従来のトナーは、生分解性がないため、トナーまたはトナー樹脂を土中に埋め立て処理をした場合に、土中に永久に残存するという問題を抱えている。また近年、複写機やプリンターに使用される普通紙の使用量が飛躍的に増大しており、これらの普通紙を再生、再利用することが重要な技術のひとつとなっているが、従来のスチレン系を中心とするバインダー樹脂では、アルカリ加水分解による脱墨が困難であり、普通紙をリサイクルする際の弊害のひとつとなっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような観点から、生分解性を有し、アルカリ加水分解において効率よく分解され、紙のリサイクルにも有用であるとして、ポリヒドロキシカルボン酸を中心とする脂肪族ポリエステルを主成分とするトナーが提案されている。例えば特開平7-120975号公報には乳酸ホモポリマーをトナー化する方法が提案されており、その代表格として開環重合法により得られたポリ乳酸があげられている。開環重合法では、乳酸をいったん脱水反応によりオリゴマー化し、これを解重合することにより環状二量体のラクチド

へと導き、さらにこれを開環重合するという手法がとられている。このような煩雑な工程をたどるため、得られたポリ乳酸をトナー用樹脂として使用するには非常に高価なものとなる。またこの手法ではポリ乳酸の好ましい変性の為に使用されるモノマー種が環状エステルに限られ、実質的に3価以上の多官能成分を使用し、所望の架橋構造をもたせることは非常に困難である。

【0004】一方、静電荷像現像用トナーは、速やかに定着し、そしてトナーが定着ローラー表面に転移して、以後定着工程を通過する転写材をローラー上のトナーによって汚す、所謂オフセット現象を発生しないことが必要である。さらに、トナーは保存時あるいは運搬時等にブロッキングするような事があってはならない。このようなトナーは、流動性、帯電性等が著しく劣化しており、もはや現像剤としての機能を果たすことが出来ない。そこで、トナーの主要成分であるバインダー樹脂には微妙な硬度及び熱溶解特性が要求され、着色剤等が分散されたバインダー樹脂を粉砕・分級して得られるトナーは、現像器内の攪拌による機械的衝撃に対して微粉を発生することなく、またトナー自体が凝集することなく良好な流動性を示すことが必要であり、また定着時には低温で速やかに溶解すること、そして溶解時に溶解トナーが凝集性を示すことが必要である。

【0005】これらの性能を全て満足するバインダー樹脂を設計することは極めて困難であり、特に定着性と耐オフセット性・耐ブロッキング性は相反する性能である為両者の性能を両立することは極めて難しい。そこで、従来からバインダー樹脂として使用される重合体の分子量及び分子量分布について多くの提案がなされている。例えば、数平均分子量が1000～4000の低温融解、高流動性樹脂を50～95重量%含有するトナーが提案されているが（特公昭59-107360号公報）、耐オフセット性、耐ブロッキング性になお問題を残している。

【0006】また、特公昭63-32180号公報においては分子量が $10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び $10^5 \sim 2 \times 10^6$ の各々の領域に少なくとも1つの極大値をもつスチレン共重合体バインダー樹脂を使用することが提案されている。しかしながら、上記公報によるトナーは、転写材への定着性特に定着強度と耐ブロッキング性の両立において未だ満足のいく結果が得られていない。すなわち、該方法によると、定着性を良くする為には低分子量成分の含有量を増やさなければならず、この為、耐ブロッキング性に問題が生じる。一方、耐ブロッキング性を良くする為には、高分子量成分の含有量を増やす必要があり、定着性に問題をきたす。

【0007】また、特開平6-308765号公報には、無水トリメリット酸、グリセリンまたはトリメチロールプロパン等同種の官能基を有する架橋剤で架橋された乳酸ポリエステルを使用することが提案されている。

しかしながら、これらは、架橋性が悪く定着性特に耐オフセット性が充分でなく、熱ローラーがトナーによって汚れやすいという欠点があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題を解決して、生分解性を有する脂肪族ポリエステルを含有する、定着性（低温定着性、定着温度、耐オフセット性）、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供すべく、鋭意検討した結果、上記性能を満足するトナーを完成するに至ったものである。すなわち、本発明の要旨は、乳酸および3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに存し、生分解性を有し、特に耐オフセット性に優れたトナー樹脂を提供することにある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるトナーは乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸を脱水重縮合して得られるポリエステル樹脂を含有するものであり、乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸の重量比（乳酸：3官能以上のオキシカルボン酸）が80：20～99.9：0.1であることが好ましい。このポリエステル樹脂は3官能以上のオキシカルボン酸により、架橋されたゲル成分を有し、ゲル成分量はテトラヒドロフラン不溶分を目安として表される。

【0010】本発明に使用される乳酸には、L体、D体、DL体、あるいはD体とL体の混合物が挙げられ、特に限定されるものではない。ただし得られるポリ乳酸に融点が現れると、トナーの定着性が悪化するため、融点を有さないポリ乳酸が好ましい。このような非晶性のポリ乳酸を得るには、全乳酸単量体のうち、少なくとも5モル%が、光学異性体で占められていることが好ましく、20モル%以上が光学異性体であることが好ましい。

【0011】本発明に使用される3官能以上のオキシカルボン酸とは、1分子内に1個以上の水酸基及び1個以上のカルボキシル基を有し、水酸基とカルボキシル基の総和が3以上である化合物であって、芳香族のタイプと脂肪族のタイプがあり、いずれも使用可能である。具体的には、リンゴ酸、ジメチロールブタン酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族オキシカルボン酸類、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジアセチル酸等の芳香族オキシカルボン酸類などがある。生分解性という見地からすると脂肪族のものが好ましく、入手が容易であるという点から酒石酸、クエン酸等が特に好ましい。ただし使用するオキシカルボン酸の種類によっては、反応系中にカルボキシル基あるいは水酸基が過剰になってしまうため、所望のゲル成分量が得られる以前に、反応が進まなくなる場合がある。これを防止するためには、場合によっては2価のアルコ

ールあるいはジカルボン酸をさらに適量添加するのが好ましい。

【0012】3官能以上のオキシカルボン酸成分の添加によるゲル成分の生成は、樹脂の分子量分布を広げ、ガラス転移温度を高める効果があると同時に、樹脂の熔融時に弾性を付与することもできる。従って定着時の耐オフセット性を向上せしめることができる。しかし、多官能化合物を大量に用いると、重合時、急激な架橋反応に伴う粘度上昇が起こり、所望の分子量が得られる前に攪拌が不良となり、均一な攪拌が出来なくなる。従って3官能以上のオキシカルボン酸の添加量は、0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、より好ましくは3～10モル%である。また、得られた樹脂中のテトラヒドロフラン（THF）不溶分は、通常10～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは10～50重量%である。なお、THF不溶分は、バインダー樹脂1gを100gのTHF中にスターラーで攪拌しながら25℃で10時間かけて溶解させ、濾過後の不溶分を測定することにより求められる。

【0013】本発明における脱水重縮合とは、ラクチドを原料とするいわゆる開環重合とは根本的に異なる製造方法であり、開環重合が基本的に重付加であるのに対し、本方法は重縮合である。本方法の脱水重縮合は、溶媒を使用してもよいが、基本的にコスト増につながるため、好ましくは、溶媒を使用しない、熔融重縮合である。さらに詳細に脱水重縮合について述べると、本方法では例えば、触媒の存在下、常圧あるいは減圧下、乳酸あるいは乳酸オリゴマーを加熱することにより、目的のポリマーを得ることが出来る。触媒としては特に限定されないが、ゲルマニウム触媒あるいはチタン触媒が、所望の分子量を有するポリマーが得られ易い点で好ましい。具体的には、酸化ゲルマニウム、あるいはテトラエトキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウムなどの有機アルコキシゲルマニウム、酸化チタン、あるいはテトラブトキシチタン、テトラプロポキシチタンなどの有機チタン化合物、さらにはこれらの混合物などが挙げられる。

【0014】重縮合温度は通常は140～220℃、乳酸の環状2量化を抑制するという観点から好ましくは160～210℃、より好ましくは180～200℃である。反応温度が220℃を超えると、ポリマーの熱分解が起こり、乳酸の環状2量体であるラクチドが副生し、好ましくない。反応温度が140℃以下だと、重合速度が遅くなり、製造上好ましくない。

【0015】反応圧力は、通常は常圧～2mmHg、最終的には30～5mmHgが好ましい。反応温度にもよるが、一般に2mmHg以下では、ラクチドが生成しやすくなる。本発明のトナーに含有させる乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸からなる、架橋されたゲル成分を含むポリエステル樹脂のガラス転移温度は30～80℃

であることが好ましく、特に好ましくは40～80℃、更に好ましくは50～70℃である。30℃より低い値では、ブロッキング性が悪くなり、また80℃以上になると定着性が悪くなる傾向にある。また、本発明におけるポリエステル樹脂の軟化点は、60～170℃が好ましい。特に好ましくは80～140℃である。60℃以下では耐オフセット性の悪化が見られ、170℃以上では定着温度が高くなる傾向にある。

【0016】更に架橋度の目安となるテトラヒドロフラン不溶分は、前述の如く通常10～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは10～50重量%である。本発明のポリエステル樹脂のTHF可溶分は、数平均分子量が、好ましくは2000以上、特に好ましくは7000～10万、更に好ましくは7000～4万である。数平均分子量が低すぎると粉砕が極めて困難であるので好ましくなく、また高すぎると粉砕性が悪化する傾向にある。

【0017】これら所望の物性のポリエステル樹脂は、上述の重縮合反応の条件を選択することによって得られる。例えば、重合時間を長くするか或いは減圧度を高めれば数平均分子量の大きい樹脂が得られる。ガラス転移温度、軟化点はポリエステル樹脂の分子量と相関関係を有する。或いは、樹脂中のオリゴマー成分を除去するとガラス転移温度、軟化点を上げることが出来る。オリゴマーの除去は、例えば、溶媒抽出、再沈殿などの手段が採られる。

【0018】ゲル成分（テトラヒドロフラン不溶分）の量は、架橋剤の使用量及び反応条件の選択によって調節できる。すなわち、ゲル成分量を大きくするには、架橋剤の量を多くすれば良い。或いは架橋剤の使用量が同じでも、分子量を大きくする条件で重合すればゲル成分量は大きくなる。本発明のトナーはバインダー樹脂の主成分を上記のポリエステル樹脂とすることが好ましいが、定着性向上のため、さらに、主として脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸からなる、トナーの軟化点よりも低い融点を有する脂肪族ポリエステルを添加することが出来る。この主として脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステルは特に限定されないが、ポリブチレンサクシナート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンサクシナート、ポリエチレンアジペート、あるいはこれらに脂肪族オキシカルボン酸が少量共重合されたものであっても良い。

【0019】本発明トナーはかかるポリエステル樹脂を含有するバインダー樹脂以外に着色剤を含有する。更に必要に応じて帯電制御剤等のトナーに使用される種々の添加剤を含有する。着色剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、クロムイエロー、ローズベンガル、トリアリ

ールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等を挙げることができる。着色剤の量はバインダー樹脂100重量部に対し3～20重量部程度である。

【0020】本発明トナーは、乾式1成分現像剤及び2成分現像剤のいずれにも使用でき、1成分の現像剤に使用する磁性体としては、フェライト、マグネタイト等をはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す合金、或は化合物または強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウムあるいはマンガン-銅-スズ等のマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム等を挙げることが出来る。磁性体は、平均粒径0.3～30μmの微粉末の形でバインダー樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量は、バインダー100重量部当たり20～70重量部、好ましくは40～70重量部が望ましい。

【0021】トナーの帯電制御は、バインダー樹脂、着色剤自体で行っても良いが、必要に応じて帯電制御剤を併用しても良い。正帯電制御剤として、4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の有機物質、負帯電制御剤として、金属キレート類、合金染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等を用いることができる。帯電制御剤の添加量はバインダー樹脂の帯電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帯電性等の条件を考慮した上で決めることができるが、バインダー樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が適当である。この他、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面処理した無機物質を用いても良い。これら帯電制御剤は、バインダー樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いても良い。

【0022】さらにまた、固体電解質、高分子電解質、電荷移動錯体、酸化スズ等の金属酸化物等の導電体、半導体、あるいは強誘電体、磁性体等を添加しトナーの電気的性質を制御することができる。この他、トナー中には熱特性・物理特性等を調整する目的で各種可塑剤・離型剤等の助剤を添加することも可能である。この添加量は、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～10重量部が適当である。

【0023】さらに、トナー粒子にたいして、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂等の微粉末を添加し、これらでトナー粒子表面を被覆せしめることによってトナーの流動性・耐凝集性の向上を図ることができる。その添加量は、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～10重量部が好ましい。本発明のトナーの製造方法には、従来から用いられている各種トナー製造法が適用できるが、例えば一般的製造法として次の例が挙げられる。まず、樹脂、着色剤（場合により帯電制御剤等）をボールミル、V型混合機、S型混合機、ヘンシェルミキサー等で均一に分散する。次いで分散物を双腕ニーダー、加圧ニーダー等で熔融混練する。該混合物をハンマーミル、

ジェットミル、ボールミル等の粉砕機で粉砕し、さらに得られた粉体を風力分級機等で分級する。

【0024】得られたトナーは、キャリアと混合して電子写真用現像剤を形成させ、従来から実施されている電子写真法による複写に用いることができる。なお、キャリアは、公知の鉄粉系、フェライト系キャリア等の磁性物質またはそれらの表面にコーティングを施したものをトナー1部に対して10部～100部用いることが好ましい。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はその要旨を超えない限り以下に限定されるものではない。なお、分子量、軟化点（ T_s ）、ガラス転移温度（ T_g ）、THF不溶分の測定は次の測定方法により行なった。

【0026】（1）分子量

分子量の測定は、樹脂をTHFに溶解し、不溶分を濾過した後次の条件下にGPC測定を行ない得られた保持時間を基にしてポリスチレンについて既知の保持時間と分子量の関係から求めたポリスチレン換算分子量である。分離カラム：以下の三種類のポリスチレン充填カラム（東ソー（株）製）を順次に三本連結して使用した。

「TSK GEL G-1000H」

「TSK GEL G-2000H」

「TSK GEL G-4000H」

流出液：テトラヒドロフラン

流出速度：1 ml/分

流出温度：40℃

【0027】（2）軟化点（ T_s ）

軟化点の測定は、高架式フローテスター（島津フローテスターCFT-500形）を用いて行なう。具体的には、重量1.0gの試料を昇温速度3℃/minでプランジャーにより30kgfの荷重をかけ、直径1mm、長さ10mmのノズルより押し出し、得られた流出曲線より軟化点を求める。

【0028】（3）ガラス転移温度（ T_g ）

ガラス転移温度の測定はASTM D3418-82に準じて行なう。測定装置は例えばPSC7000（真空理工（株）製）を用いれば良い。

（4）THF不溶分

試験管に試料1gをとり、テトラヒドロフラン（THF）100mlに溶解させ、25℃で、10時間攪拌した。濾過にてTHF不溶分をとり、これを風乾後、50℃で5時間真空乾燥し、重量を求めた。

【0029】実施例1

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、酒石酸14g、テトラブトキシゲルマニウム400μlを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で

2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、2.5時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーは $M_n=4060$ 、 $M_w=24170$ 、THF不溶分は30重量%、 $T_g=38^\circ\text{C}$ 、 $T_s=116^\circ\text{C}$ であった。

【0030】上記方法で得られたポリマー100重量部に対して、カーボンブラック（三菱化学（株）製、#30）6重量部、ポリアルキレンワックス（三洋化成（株）製、ビスコール550P）3重量部、ニグロシン染料（オリエント化学（株）製、ボントロンN-04）2重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉砕し、次いで超音速ジェットミル粉砕機にて微粉砕した。得られた粉体を風力分級機で分級し、平均粒径10.1μmのトナーAを得た。

【0031】実施例2

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、酒石酸14g、テトラブトキシチタン200μlを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、2.5時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーは $M_n=5100$ 、 $M_w=28220$ 、THF不溶分は35重量%、 $T_g=39^\circ\text{C}$ 、 $T_s=119^\circ\text{C}$ であった。上記方法で得られたポリマー100重量部を用い実施例1と同様にして混練、粉砕、分級を行い、平均粒径10.1μmのトナーBを得た。

【0032】実施例3

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸20g、テトラブトキシゲルマニウム400μlを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、3.0時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーは $M_n=6000$ 、 $M_w=31220$ 、THF不溶分は40重量%、 $T_g=40^\circ\text{C}$ 、 $T_s=123^\circ\text{C}$ であった。上記ポリマー100重量部を用いて、実施例1と同様にして混練、粉砕、分級を行い、平均粒径10.1μmのトナーCを得た。

【0033】実施例4

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、リンゴ酸6.7g、エチレングリコ

ール1.6g、テトラブトキシゲルマニウム400 μ lを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、3.0時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーはMn=4100、Mw=25200、THF不溶分は20重量%、Tg=38℃、Ts=120℃であった。

【0034】上記ポリマー100重量部を用いて、実施例1と同様にして混練、粉碎、分級を行い、平均粒径10.1 μ mのトナーDを得た。トナーA、B、C、Dを

用いて、以下の試験を行なった。

定着テスト：未定着のトナーを400mm/secの定着ローラーに通紙し、定着する下限温度とホットオフセットが発生する温度を調べた。

耐ブロッキングテスト：トナーに一定荷重を加え、放置した後のブロッキング性の良否を判定した。

こすり残存率テスト：種々の付着量を有する未定着トナーを150℃、400mm/secの定着ローラーに通紙後、こすり試験を行った。こすり残存率を下式より求め、その最小値を最低こすり残存率と定義した。

【0035】

【数1】

$$\text{こすり残存率 (\%)} = \frac{\text{こすり試験後の画像濃度}}{\text{こすり試験前の画像濃度}} \times 100$$

【0036】結果を表-1に示す。

【0037】

表 - 1

No.	トナー No.	定着下限 温 度	ホットオフセ ット発生温度	最低こすり 残存率 (%)	耐ブロッ キング性
実施例1	A	135℃	220℃以上	79	良
" 2	B	140℃	同 上	76	良
" 3	C	140℃	同 上	70	良
" 4	D	140℃	同 上	73	良

【0038】

【発明の効果】本発明により、定着性、定着強度、耐オ

フセット性、および耐ブロッキング性に優れた生分解性を有するトナーを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 弘明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内